

JP2002204912

**Title:
HEAT-RESISTANT FILTER CLOTH**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant filter cloth exhibiting dust collection effect even in its initial stages of dust collection wherein a dust cake is not sufficiently accumulated and well discharging dust without leaving a dust bed at the time of shaking-off of the dust cake. **SOLUTION:** The heat-resistant filter cloth has a porous film with a percentage of voids of 40-90% and a surface porosity of 10-70% comprising a metaphenylene isophthalamide-based polymer on its surface.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-204912

(P2002-204912A)

(43)公開日 平成14年7月23日(2002.7.23)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 D 39/16
39/08
71/56

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 D 39/16
39/08
71/56

テマコト⁸(参考)

Z A B C 4 D 0 0 6
Z 4 D 0 1 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2001-439(P2001-439)

(22)出願日

平成13年1月5日(2001.1.5)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 大野 隆央

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72)発明者 定延 治朗

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性涙布

(57)【要約】

【課題】 ダストケーキが十分蓄積していない集塵の初期段階でも良好な集塵効果を発揮し、またダストケーキの払い落としの際にダスト層が残らずダストの吐出しが良好である耐熱性涙布を提供すること

【解決手段】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなる空隙率が40～90%で、表面開孔率が10～70%である多孔膜を表面に有する涙布。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなる空隙率が40～90%で、表面開孔率が10～70%である多孔膜を表面に有することを特徴とする沪布。

【請求項2】 表面の平均開孔径が0.5～20μmであり、厚みが1～200μmである多孔膜を表面に有することを特徴とする請求項1の沪布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜からなる耐熱性の沪布に関する。

【0002】

【従来の技術】従来集塵用フィルターとして種々のフィルターが知られている。一般に集塵用フィルター繊維としてよく利用されている繊維は、金属繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維等であり、織布、フェルト、不織布等の形態で使用される。特にポリアミド繊維は耐熱性に優れ、特開平8-192017号公報には、都市ゴミ焼却炉など高温状態で暴露される分野での排ガス中の微粒子などを捕集するバッグフィルター用素材として使用しうると記載されている。また特開平7-16409号公報では多孔質ポリテトラフルオロエチレンを沪布表面にラミネートした沪布材が記載されているが使用される温度条件に制限があり、实际上多孔質ポリテトラフルオロエチレンを沪布表面にラミネートした沪布材は135°C未満で使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】バッグフィルターは沪過布による集塵機で、集塵室内に円筒状や封筒状あるいは平板状の沪過布を吊設しておいて集塵を行うもので一般に複数室構造として1室ずつ沪過布に付着したダストの払い落としを行い、集塵と払い落としの繰り返しにより長時間の集塵が行えるようになっている。通常の織布、フェルト、不織布からなる沪材は、集塵が進行するにつれてダストケークが表面に蓄積され、それにより良好な集塵効果を発揮する。しかし、ダストケークの表面への蓄積によりフィルターを通るダストの圧力損失も増加し、エネルギーの損失が大きい。またダストケークの払い落としを実施してもダスト層が残り圧力損失の増大は避けられず、払い落とし頻度を上げなければならないことが問題となっている。これに対し本発明は、ダストケークが十分蓄積していない集塵の初期段階でも良好な集塵効果を発揮し、またダストケークの払い落としの際にダスト層が残らず圧力損失が少なくダストの吐出しが良好である耐熱性沪布を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題

を解決すべく鋭意検討した結果、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜を表層に有する沪布によって達成できることを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち本発明は次の通りである。

1. メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなる空隙率が40～90%で、表面開孔率が10～70%である多孔膜を表面に有することを特徴とする耐熱性の沪布。

2. 表面の平均開孔径が0.5～20μmであり、厚みが1～200μmである多孔膜を表面に有することを特徴とする耐熱性の沪布。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜を表面に有する耐熱性の沪布の好ましい製造方法は次の通りである。

【0007】本発明に係るメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとはメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合によって得られるポリマー、およびメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの総量に対しモル基準で、アミン成分またはカルボン酸成分としての共重合率がそれぞれ40モル%以下の割合で、パラ芳香族ジアミン、パラ芳香族ジクロライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸を使用し重縮合して得られるポリマーである。

【0008】具体的にはメタ芳香族ジアミンとしては1,3-フェニレンジアミン、1,6-ナフタレンジアミン、1,7-ナフタレンジアミン、2,7-ナフタレンジアミン、3,4'-ビフェニルジアミン等、またメタ芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

【0009】また共重合モノマーについては、具体的にはパラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン等を、パラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸クロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライド等、脂肪族ジアミンとしてヘキサンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、また脂肪族ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等を挙げることができる。ただしいずれについてもこれらに限定されるものではない。

【0010】ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解した溶液（以下ドープという）を支持体上にキャストし、当該キャスト物を支持体

に載せたままポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒（以下凝固液という）に浸漬して凝固させ、これを水洗し乾燥することによってポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜が製造される。なお支持体からの剥離は凝固後であればどの段階でも構わない。さらに孔径を制御する目的で延伸、熱処理を追加しても構わない。

【0011】本発明に係るドープ中のポリマー濃度としては好ましくは3～30重量%、より好ましくは5～20重量%である。

【0012】アミド系溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本発明の目的に反しない限り、本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであってアミド基を含有するものであればどのようなものでも良い。なおアミド系溶媒に限定されるのは本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するためである。

【0013】また該ポリアミドの溶解性を向上させるため1価または2価陽イオン金属塩を用いることができる。金属塩はポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー100重量部に対し0～50重量部となる割合で本発明に係るアミド系溶媒中に存在させることができ、具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。金属塩のアミド系溶媒中の溶解方法は通常の方法で良く、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの溶解の前であっても途中であってもまた後であっても良い。

【0014】支持体としては金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルテレフタレート等が挙げられる。より好ましくはシリコン等の離形処理が施されているものがよい。

【0015】キャストする場合におけるドープの温度については特に制限がないが、その粘度が1～2,000 Poiseの間に選択するのが好ましく、望ましくは5～500 Poiseの間になるよう選択する。またキャスト物の形状をシート状に保つため、支持体および支持体周りの雰囲気温度範囲を選択し、また、支持体周りの雰囲気を送風等によって調節することも本発明を実施する場合に有効であるが、これらの条件は試行錯誤によって決めることができる。

【0016】凝固浴に使用するアミド系溶媒としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。

【0017】またポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポ

リメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質としては、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0018】凝固液中には孔径を調整する目的で金属塩をアミド系凝固液に対し1～10重量%用いることも可能である。具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。

【0019】凝固液中のアミド系溶媒の濃度は凝固液全体に対し30重量%以上80重量%以下であり、より好ましくは50重量%～70重量%である。凝固液の温度は0°C以上98°C以下でありより好ましくは20°C以上90°C以下である。

【0020】アミド系溶媒の濃度が30重量%未満で温度が0°C未満の場合、作成されたポリアミド多孔膜の表面にある孔の数が減ると共に、その孔径が小さくなり、開孔率の低いポリアミド多孔膜となる傾向が生じる。また濃度が80%を超えて、温度が98°Cを超える場合、ポリマーが粒状化しポリアミド多孔膜にはならない場合がある。また、温度と濃度とのいずれか一方が上記範囲を超えている場合には両者が上記範囲を超えている場合ほどではないにしても用途によっては欠点となりうる。

【0021】凝固された多孔膜である該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によって洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。またこの工程は省略することも可能である。省略できるかどうかは実験等によって得られる結果を見て定めることができる。

【0022】乾燥は任意の程度に行えばよく、通常は水切りと呼ばれる程度のニップロール処理による乾燥から熱風乾燥機等による本格的乾燥までを含む。ただし基材に対して安定した接着性を確保するために所定の乾燥度に維持することが好ましく、そのため乾燥度の程度は絶乾状態の多孔膜100重量部に対して水分量が100重量部以下であることが好ましく、より好ましくは30重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

【0023】延伸については湿式と乾式による方法が挙げられ、さらに一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸等のいずれの方法であってもよいが一軸延伸のみの場合延伸倍率が大きくなると共に孔が変形し、通気性が低下するので二軸延伸のほうが好ましい。また延伸に際しては延伸方向に対して両サイドを把持し、拘束しているほうが通気性の低下抑制という点で好ましい。湿式延伸は凝固後のポリアミド膜をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒中で延伸する方法である。延伸浴に有用なアミド系溶剤としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-

ーピロリドンを使用する。またポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質としては、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0024】延伸浴中のアミド系溶剤の濃度は延伸浴全体に対して5～70重量%であるのが好ましく、より好ましくは30～65重量%である。延伸浴の温度は0～98℃であるのが好ましく、より好ましくは30～90℃である。延伸浴中のアミド系溶剤の濃度が9重量%未満であり、延伸浴の温度が0℃未満である場合は、ポリアミド多孔膜の可塑化が不十分であり、延伸倍率が上がらず、期待するヤング率が得られないことがある。また濃度が70重量%を超える、温度が98℃を超える場合には、ポリアミド多孔膜の溶解が進行し、延伸によってヤング率を向上させることができると共に多孔構造が崩れて緻密化が進行してしまいポリアミド多孔膜を得ることができない。延伸倍率は一軸方向に1.3～5倍の倍率で、または直交する二方向へ1.3～10倍の倍率であるのが開孔率、孔径分布、機械物性のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで二軸延伸の場合の延伸倍率1.3～10倍は両方向の延伸倍率の積（面積倍率）として求めることができる。

【0025】乾式延伸の加熱方式は接触方式、非接触方式のいずれであっても良いが、延伸に際しては延伸方向に対して両サイドを把持し拘束しているほうが孔径制御の点で好ましい。延伸温度は270～380℃であるのが適当であり、より好ましくは290～360℃である。延伸温度が270℃より低い場合には多孔膜は低倍率で破断してしまい、380℃より高温であると多孔構造がつぶれて孔が塞がり緻密化してしまうことがある。延伸倍率は一軸方向に1.3～5倍の倍率で、または直交する二方向へ1.3～10倍の倍率であるのが開孔率、孔径分布、機械物性のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで二軸延伸の場合の延伸倍率1.3～10倍は両方向の延伸倍率の積（面積倍率）として求めることができる。

【0026】また所望により凝固処理後得られたポリアミド多孔膜をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒からなる浴中浸漬処理して結晶化を促進しても良い。浸漬処理浴に有用なアミド系溶剤としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。またポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド

系物質と相溶性を有する物質としては、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0027】浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度は延伸浴全体に対して50～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは60～70重量%である。浸漬処理浴の温度は50～98℃であるのが好ましく、より好ましくは60～90℃である。浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度が80重量%を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こって多孔構造が破壊されることがあり、50重量%未満では結晶化が十分に進行しないことがある。また浸漬処理浴の温度が50℃未満であるとポリアミド多孔膜の結晶化が進行しないか、あるいは進行にくくなることがある、98℃を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起って多孔構造が破壊されることがある。浸漬処理後ポリアミド多孔膜は水中に導入されて洗浄され、次いで乾燥されるのが良い。その水洗及び乾燥は凝固処理後の水洗及び乾燥に関して前述した方法と同様に行うのが好ましい。また浸漬処理後に得られるポリアミド多孔膜においては20℃のジメチルホルムアミドに対する不溶部分が10%以上であることが好ましい。

【0028】また熱処理を実施する場合、290℃～380℃の温度で実施されるのが好ましく、より好ましくは330～360℃である。熱処理は結晶化の目的のために行うものであり、290℃未満であると効果が十分でないことがある、380℃を超えるとポリマーの分解が起こることがある。

【0029】この熱処理では得られる多孔膜の多孔度が減少したりまたは孔が閉塞したりして通気性が悪化することがあるが、本発明による多孔膜ではその影響が全くないか、あるいはその影響を最小限度に抑えることができる。

【0030】該多孔膜を耐熱性基材にドット接着することにより耐熱性の沪布が作成される。

【0031】基材としては織物でも編物でも不織布、フェルトあるいはこれらの混合でもよいが沪過布の要求特性からみて織物が好ましい。織成は平織り、綾織、多重織等を用いることができるが沪過布の要求特性から見て平織りが好ましい。また纖維素材としては金属纖維、ガラス纖維、ポリイミド纖維、芳香族ポリアミド纖維等が挙げられ沪過布の要求特性から見て芳香族ポリアミド纖維が好ましい。

【0032】接着に関しては縫付け、接着剤等によるドット接着が挙げられるが、接着剤による接着がプロセス的に簡略である。

【0033】接着剤としては芳香族ポリアミドのワニスが挙げられるがこれに特定されるものではない。

【0034】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に

説明するが本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】[評価方法]

【空隙率】乾燥後の多孔膜をA (mm) × B (mm) の大きさにカットし、厚みC (mm)、重量D (g) を測定する (A, B, C, Dは適宜選択する)。以上より見かけ密度Eを以下の式で求める。統いて使用したポリマーの真密度Fを求め、以下の式から空隙率を算出する。
見かけ密度E = $D / (A * B * C) * 1000$ (g/cm³)

$$\text{空隙率} = (F - E) / E * 100 (\%)$$

【0036】[表面開孔率]分解能4~7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000 mm²の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。表面開孔率=各孔の総和ピクセル/10万ピクセル*100 (%)

【0037】[平均開孔径]分解能4~7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000 mm²の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。細孔側から各孔のピクセル数を累積し、表面開孔率の1/2に達成した時のピクセル数を有する孔の径を平均開孔径とする。

【0038】[実施例1]バラ型アラミド繊維(単糸纖度1.5デニール、纖維糸条本数500~2000本)100%からなる織布(経緯織密度5~20本/インチの平織物)の片面に以下の製法による多孔膜をアラミドワニスにてドット接着させた沪過布を作成した。多孔膜はメタフェニレンジアミンとイソフタル酸クロライドを当モルで生成ポリマー濃度が10重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(以下NMP)中で溶液重合しドープを作成した。このとき中和剤として水酸化カルシウムを使用した。作成したドープをPETフィルム上に30 μmの厚みにキャストし、これをNMP/水=60/40重量%、60°Cからなる凝固浴に5 min浸漬し、水洗後150°Cにて5 min乾燥し、メタフェニレンイソフタルアミドポリマーからなる多孔膜を使用した。この多孔膜は厚みが8 μm、空隙率60%、表面開孔率20%、平均開孔径3 μmであった。

【0039】[実施例2]実施例1同様バラ型アラミド繊維(単糸纖度1.5デニール、纖維糸条本数500~2000本)100%からなる織布(経緯織密度5~20本/インチの平織物)の片面に以下の製法による多孔膜をアラミドワニスにてドット接着させた沪過布を作成した。多孔膜はメタフェニレンジアミンとイソフタル酸クロライドを当モルで生成ポリマー濃度が10重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(以下NMP)中で溶液重合しドープを作成した。このとき中和剤として水酸化カルシウムを使用した。作成したドープをPETフィルム上に30 μmの厚みにキャストし、これをNMP/水=60/40重量%、60°Cからなる凝固浴に5 min浸漬し、水洗後150°Cにて5 min乾燥し、メタフェニレンイソフタルアミドポリマーからなる多孔膜を使用した。この多孔膜は厚みが8 μm、空隙率60%、表面開孔率20%、平均開孔径3 μmであった。

【0040】[比較例]実施例1同様バラ型アラミド繊維(単糸纖度1.5デニール、纖維糸条本数500~2000本)100%からなる織布(経緯織密度5~20本/インチの平織物)からなる沪過布を使用した。

【0041】ダスト払い落としの頻度について次の評価方法を用いて実施した。実効面積が30 cm × 30 cmの平面型の沪過布サンプルを使用し、沪過速度2.0 m/min、温度200°Cにおいて試験粉体(JIS規格のダスト10種)の沪過を行い、フィルター前後の差圧が80 mm水柱に到達するまでの時間を測定した。また払い落としは3 kg/m²のパルスジェットで行った。表中の結果は50回払い落とし後に80 mm水柱に到達するまでの時間で示した。

【0042】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例
払い落とし頻度	20min	12min	9min

【0043】

【発明の効果】この発明により、ダストケークが十分蓄積していない集塵の初期段階でも良好な集塵効果を発揮

し、またダストケークの払い落としの際にダスト層が残らず圧力損失の少ないダストの吐出しが良好である耐熱性沪布を提供することが可能となった。

(6) 002-204912 (P2002-204912A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA44 HA61 MA03 MA07 MA22
MA23 MA24 MA31 MB03 MB15
MC54X NA12 NA17 NA18
NA54 NA66 PB19 PB70
4D019 AA01 BA13 BB02 BB03 BB04
BB08 BB10 BC12 BD01 CA03
CA04